

ZASTOSOWANIE MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ (EDX) W BADANIACH SKŁADU CHEMICZNEGO WYBRANYCH MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH

Kazimierz ROŻNIAKOWSKI*, Piotr KLEMM** Krzysztof POLAŃSKI***

* Politechnika Łódzka, Instytut Fizyki

ul. Wólczańska 219, 90-924 Łódź, e-mail: rozniakz@lodd.p.lodz.pl

** Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych

Al. Politechniki 6, 90-924 Łódź, e-mail: klemmpio@p.lodz.pl

*** Uniwersytet Łódzki, Katedra Fizyki Ciała Stałego, e-mail: kpolansk@MVI.uni.lodz.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań składu chemicznego próbek cegły pochodzącej z zespołu zabytkowej zabudowy przemysłowej Łodzi, mieszczącej się przy ulicy Wólczańskiej 215. W badaniach stosowano spektrometrię EDX (Energy Dispersive X-ray). Zaobserwowano znaczne różnice składu chemicznego warstwy wierzchniej i wnętrza materiału.

Słowa kluczowe: Zabytkowa zabudowa przemysłowej Łodzi cegła, skład chemiczny, spektrometria EDX.

1. WPROWADZENIE

Jedną z wielu przyczyn istnienia skażonej atmosfery jest spalanie różnego rodzaju paliw, które prowadzi do wzrostu zawartości NO_x i SO_2 w atmosferze, dwóch najbardziej potężnych składników powodujących rozkład warstwy wierzchniej obiektów budowlanych. Tlenki te, rozpuszczone w opadach atmosferycznych, spadają jako płynne kwasy i atakują składniki ściany zewnętrznej obiektów zabytkowych na przykład minerały węgla wapnia w kamieniach.

W niniejszej pracy przedstawiono rezultaty badań, dotyczących analizy składu chemicznego warstwy wierzchniej próbek cegły, pobranych ze ścian zewnętrznych obiektów, pochodzących z zespołu zabytkowej zabudowy przemysłowej Łodzi. Ten zespół zabudowy mieści się przy ulicy Wólczańskiej 215. Pobrane do analizy próbki cegły były poddane długoletniemu (ponad sto lat) działaniu czynników atmosferycznych [1].

Badania składu chemicznego próbek przeprowadzono metodą Energy Dispersive X-ray (EDX), zarówno warstwy wierzchniej zanieczyszczonej, a także wnętrza materiału [2].

2. PODSTAWY FIZYCZNE MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ (EDX)

Promieniowanie rentgenowskie (zwane przez jego odkrywcę promieniowaniem X) stanowi wycinek widma promieniowania elektromagnetycznego obejmującego zakres energii od około 100eV do 100keV. Jest to setki lub tysiące razy więcej od zakresu energii odpowiadającego światłu widzialnemu.

Jednym ze sposobów wytwarzania promieniowania rentgenowskiego jest bombardowanie powierzchni ciała stałego wiązką wysokoenergetycznych cząstek naładowanych np. elektronów. W tym przypadku emitowane z tej powierzchni całkowite widmo promieniowania X posiada, ze względu na mechanizm powstawania, złożony charakter. Jest ono bowiem efektem nakładania się dwóch składowych występujących w tym samym zakresie energetycznym, tzw. ciągłego widma hamowania i liniowego widma zwanego charakterystycznym.

Widmo ciągłe promieniowania hamowania jest wytwarzane w wyniku oddziaływania pomiędzy elektronami z padającej wiązki, a elektrostatycznym polem rdzeni atomowych tworzących sieć krystaliczną badanej próbki i jest z punktu widzenia niniejszej pracy efektem niepożądanym obniżającym czułość pomiarów.

Widmo charakterystyczne promieniowania rentgenowskiego składa się z linii widmowych, których energie ściśle odpowiadają różnicom energii odpowiednich elektronowych stanów kwantowych we wnętrzu atomu. Jeśli padający pierwotny elektron zjonizuje któryś z wewnętrznych, bliskich jądra poziomów, to zwolnione miejsce uzupełni natychmiast elektron z wyższej orbity emitując

kwant promieniowania X o energii równej różnicy energii pomiędzy tymi poziomami.

Powłoki elektronowe w atomie, począwszy od pierwszej orbity, oznaczane są kolejnymi dużymi literami alfabetu: K, L, M ... Jonizacja poprzez wybite elektronu z poziomów pierwszej powłoki powoduje, w następstwie przemieszczeń elektronów w atomie, emisję szeregu linii promieniowania charakterystycznego zwanych serią K. Jonizacja poziomów kolejnych powłok (po pierwszej) daje serię L, potem M ...itd. [3].

Rząd wielkości energii kwantów promieniowania X jest odpowiedni do obserwacji struktur atomowych (składu pierwiastkowego) substancji, z których są one emitowane. Różnice w budowie elektronowej atomów powodują, że każdy z wzbudzonych w próbce pierwiastków wysyła serie widmowe promieniowania X różniące się od siebie energiami poszczególnych linii. Natomiast natężenie tych linii jest proporcjonalne do koncentracji danego pierwiastka w próbce. Uwzględnienie tych zjawisk leży u podstaw wykorzystania promieniowania X w mikroanalizie rentgenowskiej.

Obecnie wykorzystuje się w analizie rentgenowskiej, zastosowanej do badań materiałowych dwie techniki pomiarowe takie jak używana w niniejszej pracy spektrometria EDX (Energy Dispersive X-ray) oraz WDX (Wavelength Dispersive X-ray). Ponieważ do wytwarzania promieniowania X wykorzystujemy wiązkę elektronową ze skaningowego mikroskopu elektronowego, która penetruje mikroobszary badanej powierzchni to metodę stosowaną w niniejszej pracy nazywamy mikroanalizą rentgenowską EDX.

W spektrometrze EDX półprzewodnikowy detektor umieszczony bezpośrednio nad próbką wykonuje jednoczesną rejestrację pełnego spektrum promieniowania X emitowanego ze wszystkich pierwiastków występujących w badanym obszarze. Następnie w układach elektronicznych przeprowadzane jest sortowanie przychodzącego promieniowania względem jego energii i tym sposobem odtworzone zostaje jego widmo energetyczne. Pozwala ono na identyfikację rodzaju pierwiastków występujących w próbce (analiza jakościowa) Pomiar natężenia poszczególnych linii tego widma umożliwia natomiast wyliczenie dla każdego z zidentyfikowanych pierwiastków jego procentową zawartość w penetrowanym obszarze (analiza ilościowa).

Mikroanaliza rentgenowska należy do nieniszczących technik badawczych, cechuje ją dobra selektywność, czułość rzędu 1% zawartości analizowanego pierwiastka oraz rozdzielczość przestrzenna około 0,5 μ m.

3. OBIEKT BADAŃ

Obiektem badań był szereg próbek czerwonej cegły, pobranych z zabytkowych obiektów należących do zespołu

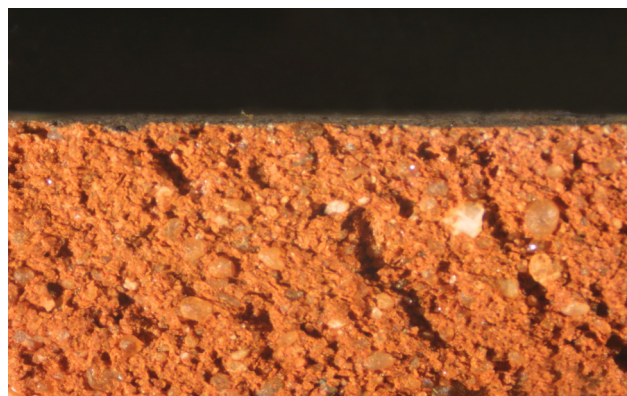
zabytkowej zabudowy przemysłowej Łodzi. Przeprowadzono analizę składu chemicznego warstwy zewnętrznej próbek, czyli powierzchni poddanych działaniu czynników atmosferycznych oraz warstwy wierzchniej przełomu próbki.

4. WYNIKI

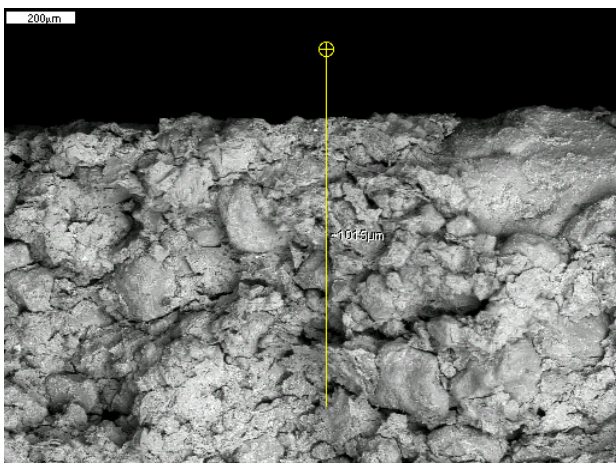
Badania składu chemicznego przeprowadzono za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego typu EDX Link 300 ISIS Oxford Instruments współpracującego ze skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM) typu Tesla 340 BS. Dla każdej próbki zarejestrowano średni skład chemiczny warstwy wierzchniej trzech przypadkowo wybranych obszarów. Powierzchnia jednego analizowanego obszaru miała kształt prostokąta o wymiarach 2,0x1,5mm². Kolejne wyniki pomiarów oraz ich wartość średnią przedstawiono na odpowiednich wykresach i w tabelach.



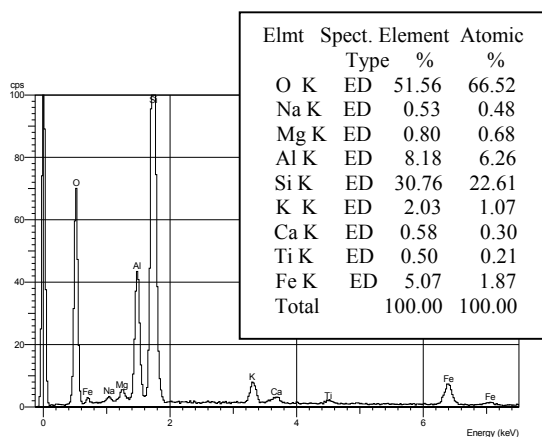
Rys.1. Kolorowa fotografia fragmentu ściany.
Fig.1. Colour photograph part of the wall.



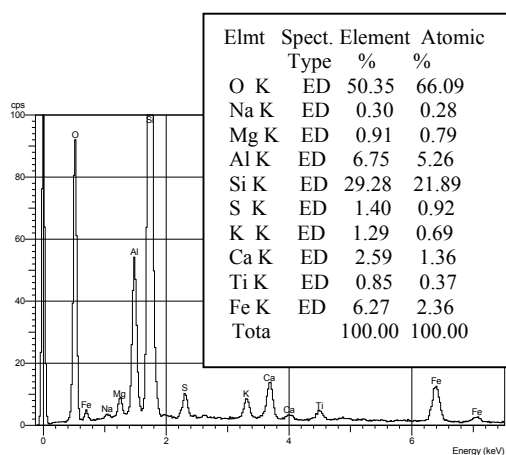
Rys.2. Kolorowa fotografia fragmentu cegły. W górnej części widoczna jest warstwa zanieczyszczona.
Fig.2. Colour photograph part of the brick. On the top part of the photograph polluted layer is observed.



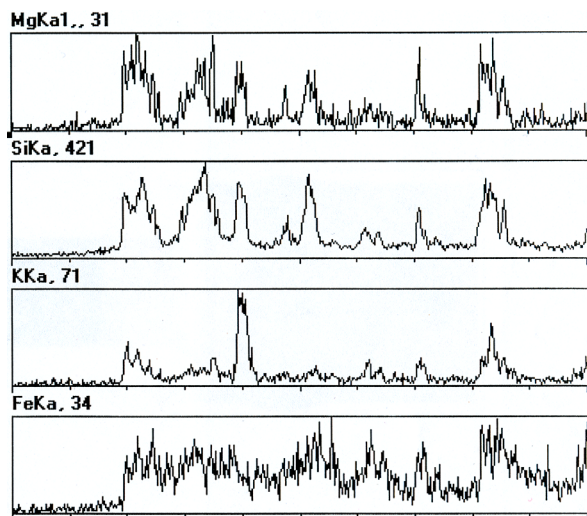
Rys.3. Fotografia przekroju cegły wykonana metodą SEM.
Fig.3. Cross-section photography of the brick (SEM).



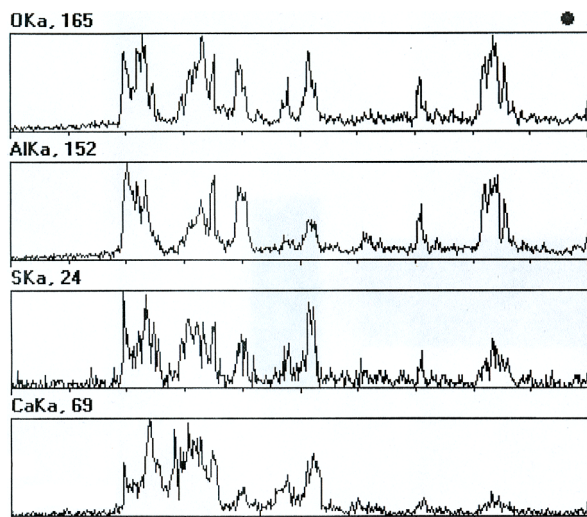
Rys.4. Mikroanaliza rentgenowska (przełom).
Fig.4. X-ray chemical composition analysis (fracture).



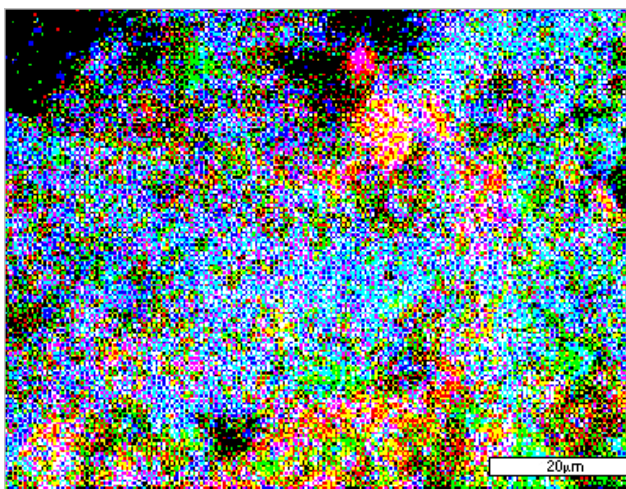
Rys.5. Mikroanaliza rentgenowska (warstwa zanieczyszczona).
Fig.5. X-ray chemical composition analysis (polluted layer).



Rys. 6a. Analiza liniowa składu chemicznego w funkcji odległości od powierzchni próbki (patrz rys. 3).
Fig.6a. Linear X-ray chemical composition analysis versus distance from the surface of de sample (see fig.3).



Rys. 6b. Analiza liniowa składu chemicznego funkcji odległości od powierzchni próbki (patrz rys. 3).
Fig.6b. Linear X-ray chemical composition analysis versus distance from the surface of de sample (see fig.3).



Rys.7. Kolorowa fotografia analizy składu chemicznego z wykorzystaniem metody punktowej.

Siarka (S) - barwa niebieska; krzem (Si) - barwa zielona; Aluminium (Al) - barwa czerwona.

Fig.7. X-ray chemical composition analysis (point method).

Sulphur (S) – blue; Silicon (Si) – green; Aluminium (Al.) – red.

5. WNIOSKI

Z otrzymanych rezultatów badań wynika, że atomy siarki znajdują się tylko w warstwie wierzchniej próbki. Oznacza to, że podczas długoletniego oddziaływania otoczenia na materiał nie wnikają one do jego wnętrza.

Z przeprowadzonych przez nas wcześniejszych, podobnych badań, opisanych w pracy [1] wynika, że zanieczyszczenie warstwy wierzchniej siarką może być usunięte za pomocą strumienia fotonów emitowanych przez odpowiedni laser. Obserwuje się wtedy znaczne zmniejszenie koncentracji atomów siarki w warstwie wierzchniej naświetlanego materiału.

Z zamieszczonych w tej pracy rezultatów badań, wynika także, że metodę mikroanalizy rentgenowskiej (EDX) można zastosować do badania składu chemicznego warstwy wierzchniej, materiałów kapilarno-porowatych, poddanych działaniu szkodliwych czynników zewnętrznych.

APPLICATION OF THE ENERGY DISPERSIVE X-RAY (EDX) IN THE CHEMICAL ANALYSIS OF THE BUILDING MATERIALS

Summary: The work presents the results of experimental examinations of the chemical composition of the brick samples. The samples are genesis from Łódź old age buildings, placed Wólczańska 215 street. The Energy Dispersive X-ray method was used. Large differences between chemical composition of the surface layer and inside of the sample were observed.

Literatura

[1] Klemm P., red., praca zbiorowa, *Najnowsze osiągnięcia techniki w zastosowaniu do ochrony dziedzictwa kulturowego regionu łódzkiego*, Łódź 1999.

[2] Klemm P., Roźniakowski K., *Fotonowe czyszczenie powierzchni*, WN S.A., Łódź 1997.

[3] Szummer A., red., praca zbiorowa, *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*, WNT, Warszawa 1994.